

bung zeigt. Ausschüttelungsversuche mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. verliefen erfolglos. Die Bisulfitverbindung stellt sich, auf dem Wasserbad eingedampft, als sirupöse, farblose oder leicht grünliche Masse dar, welche einen angenehm aromatischen Geruch besitzt. Unter der Vakuumglocke über Chlorcalcium vollkommen von Wasser befreit und dann mit absolutem Alkohol versetzt und digeriert, scheidet sie einen bräunlichen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag aus, welcher die Säurereaktion des Anthokyans höchst intensiv violettrot zeigt, während die alkoholische Lösung weingelb aussieht und dieselbe Reaktion mit karminroter Nuance aufweist.

Um über die Natur der Bisulfitverbindung und damit über das vermutete Carbonyl im Molekül des Anthokyans Näheres zu erfahren, wurde zunächst die Bisulfitverbindung des reinen wasserlöslichen Anteils hergestellt. Das geschah in der Weise, daß die Substanz durch Digerieren mit gewöhnlichem Alkohol gelöst, sorgfältig neutralisiert und nun die intensiv blaurote Lösung vorsichtig mit frischem festem  $\text{NaHSO}_3$  versetzt wurde. Nun wurde tropfenweise destilliertes Wasser hinzugefügt, bis eben Lösung eingetreten war, und dieser Vorgang unter fortwährendem Schütteln so lange, schließlich unter ganz gelindem Erwärmen fortgesetzt, bis nahezu völlige Entfärbung eingetreten war, worauf vom ungelöst gebliebenen Natriumbisulfit abfiltriert wurde. Die schwach rötliche oder gelbliche Flüssigkeit zeigte, mit einer konzentrierten Säure versetzt, unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung intensiv rotviolette Färbung. Nachdem der Alkohol durch Abdestillieren entfernt war, wurde am Wasserbad durch mehrere Stunden eingedampft, mit absolutem Alkohol versetzt und vom auskristallisierten  $\text{NaHSO}_3$  abfiltriert. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis absoluter Alkohol keine Fällung von Bisulfit mehr bewirkte. Dann wurde das Ganze im Vakuum über geschmolzenem Natriumsulfat stehen gelassen. Dabei resultierte eine sirupöse, grünlichbraune Masse von angenehm anisartigem Geruch (der Geruch des Ausgangsproduktes ist völlig verschieden, der alkohollösliche Anteil ist völlig geruchlos), welche die Anthokyanreaktionen ungemein intensiv zeigt. Der Vakuumdestillation unterworfen, ging nach einer geringen

Menge Wassers und Alkohols, die offenbar infolge Zersetzung eines kleinen Teiles des Anthokyanbisulfits nach  $\text{SO}_2$  rochen und die Anthokyanreaktionen schwach zeigten, bei etwa  $150^\circ$  bis  $160^\circ$  unter 15 *mm* Vakuum eine schlecht destillierende, ölige, farblose Flüssigkeit über, welche mit einer Spur Säure violettrote Farbenreaktion zeigte.

Die Analyse des Anthokyanbisulfits wurde in der Weise durchgeführt, daß die Lösung des Bisulfits in Wasser in frisch bereitetes überschüssiges Bromwasser eingegossen wurde, wobei nicht eine Spur  $\text{SO}_2$  sich entwickelte. Nachdem die Oxydation des Bisulfits vollzogen war, wurde anhaltend so lange gekocht, bis kein Brom mehr entwich, in die siedend heiße Lösung 1 *cm*<sup>3</sup> Salzsäure getan, sodann mit siedend heißer Chlorbaryumlösung tropfenweise versetzt, der Niederschlag am Wasserbad absitzen gelassen, filtriert und sorgfältig gewaschen, das Filter mit dem Niederschlag im Platintiegel naß verbrannt und das Baryumsulfat vorsichtig geglüht und gewogen.

4.3245 *g* Substanz gaben 1.7398 *g*  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.7799 *g*  $\text{NaHSO}_3$ , so daß also das Molekulargewicht des Bisulfits, nämlich 582 *g*, an  $\text{NaHSO}_3$  104.97 *g* hätte addieren müssen.

Das entspricht aber gerade einem Molekül  $\text{NaHSO}_3 = 104.13$ , so daß das Bisulfit des wasserlöslichen Anthokyans  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$  eine Aldehydgruppe enthalten müßte. Gerade diese dürfte es auch sein, welche durch ihre Verbindungsfähigkeit die Anthokyanfärbungen hervorruft, denn durch ihre Bindung werden die bekannten Farbenreaktionen verhindert. Nun hat R. Karzel (in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit) die Beobachtung gemacht, daß gewisse weiße Blüten oder farblose Blütenblätter, die sich noch in einem frühen Stadium der Entwicklung befinden, durch Betupfen mit konzentrierten Mineral- oder organischen Säuren mehr oder weniger intensiv rot werden. Es bleibt auf Grund der dargelegten Untersuchungen weiteren Arbeiten vorbehalten, zu ergründen, in welcher Weise die hypothetische Aldehydgruppe im Anthokyan der Karzel'schen farblosen Blüten, welche durch Säuren offenbar in Freiheit gesetzt wird, gebunden war. Es ist ferner von Interesse, daß das Licht bei vielen Pflanzen bei der Ausbildung des Anthokyans eine Rolle spielt, bei anderen

wieder nicht. So konnte erst neuerdings D. Katic<sup>1</sup> zeigen, daß bei *Hydrilla verticillata* (p. 19), *Hydrocharis morsus ranae* etc. in gewissen Nährlösungen (Knop'scher Lösung u. s. w.) die Farbe im Dunkeln sich überhaupt nicht ausbildete, während zugesetzter Rohrzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker das Licht bezüglich Ausbildung der Farbe auffallenderweise ersetzen konnten. Es wird auf Grund der gewonnenen chemischen Anschauungen von der Natur des Anthokyans interessant sein, zu sehen, welche spaltende oder bindende Rolle das Licht bei der Aktivierung des schon im Dunkeln vorgebildeten, durch die Säurereaktion nachweisbaren Farbstoffes spielt.

Wenn man die streng neutrale Lösung des Farbstoffes in Wasser längere Zeit in flachen Schalen an der Luft stehen läßt, entwickelt sich eine reiche Kultur von *Penicillium* auf derselben. Nach mehreren Wochen Stehens zeigt ein abfiltrierter Tropfen der Lösung die Fehling'sche Probe nicht mehr; die braunrote Flüssigkeit wurde vom Pilz abfiltriert, vorsichtig zur Trockene eingedampft und das übrigbleibende Pulver mit absolutem Alkohol aufgenommen. Es löst sich darin vollständig auf, so daß man sich die Ansicht bilden könnte, der Pilz forme unter Spaltung des Glycosids die alkohollösliche Modifikation des Farbstoffes aus der wasserlöslichen. Es müssen sich aber dabei zweifellos weitergehende chemische Veränderungen vollzogen haben, da die Alkalireaktion des Anthokyans ausbleibt. Silbernitrat, welches übrigens auch durch die beiden reinen Modifikationen des Farbstoffes, wenn auch langsam, reduziert wurde, wird nunmehr augenblicklich stark reduziert, wobei Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Wahrscheinlich hat der Pilz alkoholische Hydroxyle des Moleküls, welche bereits Glan<sup>2</sup> durch Acetylierung konstatiert hat, zur Aldehydgruppe oxydiert.

Um zu erkennen, ob die Darstellung der Bisulfitverbindung irgend welche chemischen Änderungen des Farbstoffes mit

---

<sup>1</sup> Beitrag zur Kenntnis der Bildung des roten Farbstoffes (Anthocyan) in vegetativen Organen der Phanerogamen. Inauguraldissertation, Halle-Wittenberg, 1905.

<sup>2</sup> Glan, l. c., p. 20.

sich gezogen hatte, was ja von vorneherein nicht anzunehmen war, wurde ein Teil der Verbindung mit Alkohol versetzt und nun so viel Wasser zugefügt, daß gerade Lösung eintrat, dann eine unter Kühlung bereitete Auflösung von Schwefelsäure in Alkohol zufließen gelassen, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelte, gekocht, um die Zersetzung zu vervollständigen, und vom ausgeschiedenen Niederschlag abfiltriert. Die violettrote Lösung wurde sorgfältig mit alkoholischem Kali neutralisiert, bis ein wenig in die braune Lösung eingeleitete Kohlensäure Blaufärbung gab, zur Trockene eingedampft, mit gewöhnlichem angesäuerten Alkohol aufgenommen, abfiltriert und von neuem eingedampft. Es resultierte eine rote, körnige Masse, welche, der Elementaranalyse unterworfen, die Daten der Ausgangssubstanz ergab, so daß also vermutlich eine wirkliche Addition des Natriumbisulfits vorgelegen hatte. Die Reaktionen des Anthokyans waren bei diesem regenerierten Produkt dieselben wie bei dem Ausgangsmaterial. Diese Methode eignet sich also so wie das analoge Verfahren bei anderen Aldehyden auch zur Reindarstellung des Anthokyans.

Gegen Salpetersäure ist der Farbstoff sehr wenig widerstandsfähig; er wird durch mäßig konzentrierte Salpetersäure schon in der Kälte unter Gelbfärbung in Bezug auf die typischen Farbenreaktionen offenbar unter Oxydation zerstört. Ebenso wenig resistent verhält er sich gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung. Es wird Sache weiterer Untersuchungen sein, die Spaltungsprodukte, unter welchen schon Glan<sup>1</sup> Brenzkatechin, Protokatechusäure, ferner einen »vanilleartig« riechenden Körper aufgezeigt hatte, näher zu analysieren.

Die wichtigsten Resultate dieser vorläufigen Mitteilung sind folgende:

1. Das Anthokyan der Malvenblüten zeigt Reaktionen, welche von den von Weigert gefundenen einigermaßen abweichen. Es kann wohl als sicher hingestellt werden, daß die roten und blauen Farbstoffe in Blüten und Blättern, welche unter der Bezeichnung »Anthokyan« zusammengefaßt werden, wohl chemisch untereinander verwandte, keineswegs aber identische Individuen vorstellen.

---

<sup>1</sup> Glan, l. c., p. 19.

2. Die grüne Reaktion des Anthokyans, welche mit einem Überschuß an Alkali eintritt, dürfte entgegen der älteren Anschauung nicht oder wenigstens nicht in allen Anthokyanen auf die Anwesenheit von Gerbstoffen zurückzuführen, sondern eine dem Anthokyan selbst eigentümliche Eigenschaft sein.

3. Das Anthokyan der Malve, welches durch Alkohol aus den Blüten extrahiert wurde, läßt sich durch ein bestimmtes Verfahren in zwei voneinander durch Lösungsverhältnisse und andere Eigenschaften verschiedene rote Farbstoffe zerlegen, von denen dem wasserlöslichen Körper, welcher als Glycosid erscheint, die Molekularformel  $C_{20}H_{30}O_{13}$ , dem alkohollöslichen, welcher kein Glycosid ist, die Formel  $C_{14}H_{16}O_6$  zukommt.

4. Der Körper  $C_{20}H_{30}O_{13}$  ist eine zweibasische Säure, enthält nach früheren Angaben alkoholische Hydroxyle und nach der vorliegenden Untersuchung vermutlich eine Aldehydgruppe.

5. Durch Anlagerung von Natriumbisulfit entsteht eine farblose Verbindung, welche beim Behandeln mit Mineralsäuren den ursprünglichen Farbstoff regeneriert.

6. Durch Schimmelpilze wird die Glycosidbindung gespalten und der Zucker verarbeitet, aber auch der Farbstoff in Bezug auf seine Alkalireaktion modifiziert.

7. Konzentrierte Schwefelsäure verändert wohl das Molekül, nicht aber die chromogene Gruppe des Farbstoffes; Salpetersäure und Kaliumpermanganat zerstören den Körper vollständig.

---





